

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-226502

(P2000-226502A)

(43)公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 L 69/00
C 08 K 3/34
5/521
// B 29 C 45/00
(C 08 L 69/00

識別記号

F I
C 08 L 69/00
C 08 K 3/34
5/521
B 29 C 45/00

テマコート(参考)
4 F 2 0 6
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-26568

(22)出願日 平成11年2月3日 (1999.2.3)

(71)出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都港区芝五丁目6番1号
(72)発明者 野寺 明夫
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(72)発明者 満田 直樹
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(72)発明者 久世 茂樹
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(74)代理人 100081765
弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

(57)【要約】

【課題】ポリカーボネート樹脂の耐衝撃性を確保し、耐熱性、耐湿性などの耐老化性、リサイクル性とともに、成形性、難燃性にすぐれた成形品の提供。

【解決手段】(A) ポリカーボネート樹脂70~95重量%、(B) スチレン系樹脂30~5重量%からなる樹脂100重量部に対して、(C) リン酸エステル化合物2~20重量部および(D) 板状無機充填剤0.1~4重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。板状無機充填剤が平均粒径が0.2~2μmのタルクが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂70～95重量%、(B) スチレン系樹脂30～5重量%からなる樹脂100重量部に対して、(C) リン酸エステル化合物2～20重量部および(D) 板状無機充填剤0.1～4重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 板状無機充填剤が平均粒径が0.2～2μmのタルクである請求項1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 リン酸エステル化合物がレゾルシンまたはハイドロキノン構造およびフェニレンエーテル構造を有する縮合リン酸エステル化合物である請求項1または2記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 さらに、(E) フルオロオレフィン樹脂を、(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部含有する請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 さらに、(F) コア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体を、(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、1～30重量部含有する請求項1～4のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる電気・電子機器のハウジングあるいは部品である射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関し、詳しくは、難燃性、耐衝撃性にすぐれ、高温下、高湿度下における物性低下が少なく、リサイクル性の改良された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、すぐれた耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性などにより、OA（オフィスオートメーション）機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車分野、建築分野等様々な分野において幅広く利用されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は、成形加工温度が高く、溶融流動性が悪いという問題点を有している。このため、成形温度が比較的高く、特に、各種添加剤、たとえばリン酸エステル化合物を配合した場合などに、高温、高湿下の使用により、物性の低下や着色発生の問題がある。一方、ポリカーボネート樹脂は、一般的に自己消火性樹脂ではあるが、OA機器、情報機器、家庭電化機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

【0003】また、近時、成形品が複写機、ファックスなどのOA機器、電話機、通信機などの情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器などの部品やハウジングなどの場合には、形状が複雑になること、リブやボスなどの凹凸が成形品に形成されること、軽量化、省資源の見地から成形品が薄肉化することなどの理由から、ポリカーボネート樹脂の溶融流動性、すなわち射出成形性を高めた組成物が求められている。この成形性の改善としては、耐衝撃性などの物性も考慮して、（ゴム変性）スチレン系樹脂との配合組成物が多く提案されている。

【0004】ポリカーボネート樹脂の溶融流動性の改良のために、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS樹脂）、ゴム変性ポリスチレン樹脂（HIPS）、アクリロニトリル・スチレン樹脂（AS樹脂）などの（ゴム変性）スチレン系樹脂をポリカーボネート樹脂に配合した組成物は、ポリマーアロイとして、その耐熱性、耐衝撃性の特性を生かし、多くの成形品分野に用いられてきている。また、これらの用途では、その製品の安全性を高めるために、あるレベル以上の難燃性が求められている。

【0005】ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する方法として、ハロゲン化ビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかし、近時安全性、環境への影響の観点から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められている。ノンハロゲン系難燃剤として、リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は優れた難燃性を示し、多くの方法が提案されている。

【0006】具体的には、たとえば特開昭61-55145号公報には、(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂、(B) ABS樹脂、(C) AS樹脂、(D) ハロゲン化合物、(E) リン酸エステル、(F) ポリテトラフルオロエチレン成分からなる熱可塑性樹脂組成物が記載されている。特開平2-32154号公報には、(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂、(B) ABS樹脂、(C) AS樹脂、(D) リン酸エステル、(E) ポリテトラフルオロエチレン成分からなる難燃性高衝撃性ポリカーボネート成形用組成物が記載されている。

【0007】これらは、いずれも、ポリカーボネートの溶融流動性の改良による成形性、耐衝撃性、難燃性の改良を目的としたもので、すぐれた効果を生かし、各種成形品として用いられてきている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂と（ゴム変性）スチレン系樹脂からなる良溶融流動性組成物をリン酸エステル化合物で難燃化する場合には、リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、リン酸エステル化合物は難燃性には寄与するものの、成形加工時の金型腐食、成形品が加熱下に置かれたり、高湿度下に置かれた場合に、衝撃

強度の低下、変色の発生などの問題点がある。また、近時の環境問題、省資源の観点から成形品のリサイクル性、すなわち、繰り返し再溶融混練において、物性の低下、着色の程度が低い成形原料が求められてきている。

【0008】このため、ポリカーボネート樹脂の高温、高湿度下での安定性、すなわち耐加水分解性にすぐれた難燃性ポリカーボネート樹脂が望まれている。一方、難燃性ポリカーボネート樹脂に、タルクなどの無機充填剤を配合することも知られている。たとえば、特開平7-126510号公報、特開平9-48912号公報などがある。これらの難燃性ポリカーボネート樹脂における無機充填剤の配合は、成形品の耐熱性や剛性を向上するためのものであり、その配合量は通常5重量%以上、特に10重量%以上でその目的が達成される。しかしながら、たとえばタルクを樹脂成分100重量部に対して、5重量部程度の配合において、衝撃強度が大幅に低下する問題点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状の下、ポリカーボネート樹脂のリン酸エステル化合物による難燃化とスチレン系樹脂による成形性の改善において、すぐれた難燃性を維持しながら、耐熱性、耐湿性などの耐老化性に優れ、しかも繰り返し溶融、すなわちリサイクル性にも優れた成形品を成形可能なポリカーボネート樹脂組成物およびこの組成物を用いた成形品の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の目的を達成するため、本発明者らは、難燃性ポリカーボネート樹脂のリン酸エステル化合物による難燃化において、成形性、耐熱性、耐湿性などの改良について鋭意検討した。その結果、ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂からなる樹脂組成物に、リン酸エステル化合物とともに、特定の添加剤を特定量選択使用することにより、難燃性を低下させることなく、耐衝撃性、耐老化性、リサイクル性が改良できることを見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明は、

(1) (A) ポリカーボネート樹脂70～95重量%、(B) スチレン系樹脂30～5重量%からなる樹脂100重量部に対して、(C) リン酸エステル化合物2～20重量部および(D) 板状無機充填剤0.1～4重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(2) 板状無機充填剤が平均粒径が0.2～2μmのタルクである上記1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(3) リン酸エステル化合物がレゾルシンまたはハイドロキノン構造およびフェニレンエーテル構造を有する縮合リン酸エステル化合物である上記(1)または(2)記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(4) さらに、(E) フルオロオレフィン樹脂を、

(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部含有する上記(1)～(3)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(5) さらに、(F) コア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体を、(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、1～30重量部含有する上記(1)～(4)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品。

(7) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる電気・電子機器のハウジングあるいは部品である射出成形品を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の構成成分(A)～(D)について説明する。

(A) ポリカーボネート樹脂(PC)

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を構成する(A)成分であるポリカーボネート樹脂(PC)としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。通常、2価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは溶融法、すなわち、2価フェノールとホスゲンの反応、2価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

【0013】2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。

【0014】特に好ましい2価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。この他、2価フェノールとして

は、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0015】なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチニビス(オークレゾール)などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-t-アブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

【0016】また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、あるいはこの共重合体を含有するポリカーボネート樹脂であってもよい。また、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。また、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。本発明において用いられる(A)成分のポリカーボネート樹脂は、構造中に実質的にハロゲンを含まないものが好ましい。また、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000~100,000のものが好ましく、特に11,000~40,000、特に12,000~25,000のものが好適である。

【0017】本発明で用いられるポリカーボネート樹脂としては、たとえば樹脂の末端基中に占めるヒドロキシル基の割合が0.5モル%以上、好ましくは0.5~20モル%の範囲であるものを使用することができる。ここで、ヒドロキシル基の割合は、ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂、リン酸エステル化合物との配合組成物において、組成物の相溶性の向上に寄与し、結果として層状剥離などの不良現象の低減、衝撃強度、ウエルド強度などの向上する場合がある。しかしながら、耐熱性の低下への影響も考えられ、0.5~20モル%であることが総合的に見て好ましい範囲である。

【0018】(B) スチレン系樹脂

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を構成する(B)成分のスチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのモノビニル系芳香族单量体0~100重量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系单量体0~60重量%、およびこれらと共に重合可能なマレイミド、(メタ)アクリル酸メチルなどの他のビニル系单量体0~50重量%からなる单量体または单量体混合物を重合して得られる重合体

がある。これらの重合体としては、ポリスチレン(GPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(ABS樹脂)などがある。

【0019】また、スチレン系樹脂としてはゴム変性スチレン系樹脂が好ましく利用できる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系单量体がゴムにグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。ゴム変性スチレン系樹脂としては、たとえば、ポリブタジエンなどのゴムにスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したMBS樹脂などがあり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。

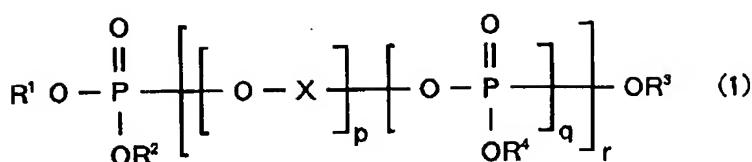
【0020】ゴム変性スチレン系樹脂中のゴムの含有量は、例えば2~50重量%、好ましくは、5~30重量%、特に5~15重量%である。ゴムの割合が2重量%未満であると、耐衝撃性が不十分となり、また、50重量%を超えると熱安定性が低下したり、溶融流動性の低下、ゲルの発生、着色などの問題が生じる場合がある。上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび/またはメタクリレートを含有するゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム(SBS)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、イソブレン・ゴム、イソブレン・スチレンゴム、イソブレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン(例えば1,2-ビニル結合を1~30モル%、1,4-シス結合を30~42モル%含有するもの)、高シスポリブタジエン(例えば1,2-ビニル結合を20モル%以下、1,4-シス結合を78モル%以上含有するもの)のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

【0021】また、スチレン系樹脂としては、JIS K7210に準拠し、温度200℃、荷重5kgの条件下測定されるメルトインデックス(MI)が、通常1~40g/10分、好ましくは、2~20g/10分である。

【0022】(C) リン酸エステル化合物
リン酸エステル化合物としては、特にハロゲンを含まないリン酸エステル化合物が好ましい。リン酸エステル化合物としては、特に制限はなく、たとえば、次式(1)

【0023】

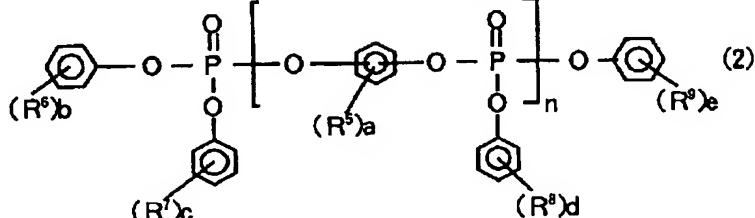
【化1】



【0024】(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、 X は2価以上の有機基を表し、 p は0または1であり、 q は1以上の整数であり、 r は0以上の整数を表す。)で示されるリン酸エステル系化合物である。式(1)において、有機基とは、置換されていても、いなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などである。また置換されている場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基などがある。さらに、これらの置換基を組み合わせた基であるアリールアルコキシアルキル基など、またはこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、イオウ原子などにより結合して組み合わせたアリールスルホニルアリール基などを置換基としたものなどがある。

【0025】また、式(1)において、2価以上の有機基 X としては、上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。たとえば、アルキレン基、(置換)フェニレン基、多核フェノール類であるビスフェノール類から誘導されるものである。好ましいものとしては、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン等がある。

【0026】ハロゲン非含有リン酸エステル系化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーあるいはこれらの混合物であってもよい。具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジ



【0029】(ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、炭素数が1~10の炭化水素であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e は、0~3であり、 n は1~3の整数を表す。)さらに、上記式(2)において、 a 、 b 、 c 、 d 、 e が同時に0でないものが好ましい。特に、2、6位にアルキル基を有するリン酸エステル化合物が好ましい。

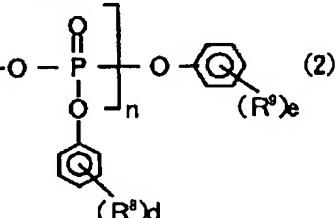
【0030】具体的には、1、3-フェニレン-テトラ

ルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリブチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノールジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、あるいはこれらの置換体、縮合物などを例示できる。

【0027】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の(C)成分として好適に用いることができる市販のハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、たとえば、大八化学工業株式会社製の、TPP〔トリフェニルホスフェート〕、TXP〔トリキシレニルホスフェート〕、CR-733S〔レゾルシノール(ジフェニルホスフェート)〕、PX200〔1,3-フェニレン-テトラキス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、PX201〔1,4-フェニレン-テトラキス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、PX202〔4,4'-ビフェニレン-テトラキス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェートなどを挙げることができる。これらのリン酸エステル化合物の中でも、次式(2)に示されるリン酸エステル化合物、すなわち、レゾルシンまたはハイドロキノン構造およびフェニレンエーテル構造を有する縮合リン酸エステル化合物が好ましい。

【0028】

【化2】



キス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、1,4-フェニレン-テトラキス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート]を挙げることができる。これらの、特定のリン酸エステル化合物は、フェニレン基の代わりに、ジフェニル基、ビスフェノールA系の場合との比較において、燃焼時の分解性が高く、さらにリン酸エステル化合物中のリンの含有量が高く、難燃効率が高い。さらに、2,6位にアルキル基が置換されているの

で耐加水分解性も高いものとなる。

【0031】しかしながら、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物にあっては、2, 6位にアルキル基などの置換基を有する、高価な縮合リン酸エステル化合物を用いることなく、無置換のレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)を用いても、十分な耐熱、耐湿性、リサイクル性が得られる特徴がある。

(D) 板状無機充填剤

本発明で用いる板状無機充填剤としては、特に制限なく、たとえばタルク、クレー、マイカ(金マイカ、白マイカ)、ガラスフレークなどを挙げることができる。これら板状無機充填剤としては、平均粒子径が、通常0.1~10μm、0.2~2μmの範囲が好ましく、0.2~1μmの範囲が特に好ましい。本発明では、板状無機充填剤は、剛性向上を主目的にするものではなく、したがって平均粒子径は2μm以下であっても、十分本発明の目的を達成することができる特徴がある。ここにおいて、平均粒子径が大きすぎると分散不良となり、本発明の効果を十分に發揮することができない場合がある。ここで、平均粒子径の測定は、液相沈降式光透過法(例えば、島津製作所製SACP型)、レーザー解析法(例えば、島津製作所製SACD型)で測定した、粒度累積分布曲線から求めることができる。これらの板状無機充填剤としては、タルクの使用が好ましい。

【0032】つぎに、本発明の(A)~(D)成分の組成について説明する。本発明においては、(B)成分のスチレン系樹脂は、ポリカーボネート樹脂の溶融流動性を改良するものである。ここで、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)スチレン系樹脂の配合割合は、(A)ポリカーボネート樹脂70~95重量%、好ましくは75~90重量%、(B)スチレン系樹脂が30~5重量%、好ましくは25~10重量%である。ここで、

(A)成分のポリカーボネート樹脂が70重量%未満では、耐熱性、強度が十分でなく、(B)成分のスチレン系樹脂が、5重量%未満では成形性の改良効果が不十分である場合がある。なお、この場合の(B)スチレン系樹脂としては、前記したゴム変性スチレン系樹脂が好ましく用いられる。これらの配合割合は、ポリカーボネート樹脂の分子量、スチレン系樹脂の種類、分子量、メルトインデックス、ゴムの含有量や成形品の用途、大きさ、厚みなどを考慮して適宜決定される。

【0033】(C)成分であるリン酸エステル化合物の含有量は、前記(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、2~20重量部、好ましくは、3~15重量部である。ここで、2重量部未満であると、目的とする難燃性を得ることが難しく、また、20重量部を越えると、耐熱性の低下、衝撃強度の低下が起こる場合がある。したがって、この含有量は、成形品の難燃要求特性を考慮して、リン酸エステル化合物の種類、他のゴム状弹性体などの含有量などをもとに総合的に判断して

決定される。

【0034】(D)成分の板状無機充填剤の含有量は、前期(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、0.1~4重量部、好ましくは0.2~3.5重量部である。ここで、0.1重量部未満であると、耐老化、リサイクル性の改良効果が低く、4重量部を越えると得られた成形品の耐衝撃性、ウエルド外観、ウエルド強度が低下する場合があり、耐老化、リサイクル性が低下するので好ましくない。本発明におけるタルクなどの板状無機充填剤は、これらの効果からも明らかなように、その含有量は従来の使用量とは全く異なり、少量でありまたその効果も耐熱性、剛性の向上とは異質の効果である。したがって、このような板状無機充填剤を少量用いることは知られていない。

【0035】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、燃焼時の溶融滴下防止を目的にさらに、(E)フルオロオレフィン樹脂を含有することができる。ここで(E)フルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、たとえば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000~10,000,000である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

【0036】なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い溶融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J(三井・デュポンフロケミカル株式会社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201(ダイキン工業株式会社製)、CD076(旭アイシーアイフロポリマーズ株式会社製)等が挙げられる。

【0037】また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5(モンテフルオオス株式会社製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100(ダイキン工業株式会社製)等が挙げられる。これらのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムバーオキシジルフィドの存在下で、1~100psi

の圧力下、温度0～200℃、好ましくは20～100℃で重合させることによって得られる。

【0038】ここで、フルオロオレフィン樹脂の含有量は、前記(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部、好ましくは、0.1～2重量部である。ここで、0.05重量部未満であると、目的とする難燃性における耐溶融滴下性が十分でない場合があり、5重量部を越ても、これに見合った効果の向上ではなく、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与える場合がある。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL-94のV-0、V-1、V-2などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

【0039】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、さらに、(F)成分としてコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体を(A)ポリカーボル樹脂および(B)スチレン系樹脂100重量部に対して、1～30重量部、好ましくは2～20重量部含有することができる。コア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体とは、コア(芯)とシェル(殻)から構成される2層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、弾性体自体は粉末状(粒子状態)であるゴム状弾性体である。このゴム状弾性体は、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂と溶融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの形態を保っている。配合されたゴム状弾性体の大部分がもとの形態を保つことにより、表層剥離を起こさない効果が得られる。

【0040】このコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、種々なものを挙げることができる。市販のものとしては、例えばハイブレンB621(日本ゼオン株式会社製)、KM-330(ローム&ハース株式会社製)、メタブレンW529、メタブレンS2001、メタブレンC223、メタブレンB621(三菱レイヨン株式会社製)等が挙げられる。

【0041】これらの中で、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを中心とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の1種または2種以上を重合させて得られるものが挙げられる。ここで、アルキルアクリレートやアクリルメタクリレートとしては、炭素数2～10アルキル基を有するものが好適である。具体的には、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート等が挙げられる。これらのアルキルアクリレート類を中心とする単量体から得られるゴム状弾性体としては、アルキルアクリレート類70重量%以上と、これと共に重合可能な他のビニル系単量体、例えばメチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等30重量%以下とを反応させて得られる重合体が挙げら

れる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。

【0042】ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を組み合わせて用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共に重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合法が好適である。

【0043】このようにして得られるコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、前記ゴム状重合体を20重量%以上含有していることが好ましい。このようなコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、具体的には60～80重量%のn-ブチルアクリレートと、スチレン、メタクリル酸メチルとのグラフト共重合体などのMAS樹脂弾性体が挙げられる。中でも、ポリシロキサンゴム成分が5～95重量%とポリアクリル(メタ)アクリレートゴム成分95～5重量%とが、分離できないように相互に絡み合った構造を有する、平均粒子径が0.01～1μm程度の複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体が好ましい。この共重合体は、それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。この複合ゴム系グラフト共重合体は、市販品としての、三菱レーション株式会社製メタブレンS-2001などとして、入手できる。

【0044】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、成形性、耐衝撃性、外観改善、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記(A)～(D)からなる必須成分に、(E)、(F)から選ばれた任意成分の一種以上とともに、熱可塑性樹脂に常用されている添加剤成分を必要により含有することができる。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体(永久帯電防止性能付与)、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤(耐候剤)、抗菌剤、相溶化剤、着色剤(染料、顔料)等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の特性が損なわれない範囲であれば特に制限はない。

【0045】次に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の難燃性

ポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分（A）～（D）を上記割合で、さらに必要に応じて用いられる、（E）、（F）の各種任意成分、さらには他の成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンプレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、多軸スクリュー押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。混練の際の加熱温度は、通常240～300℃の範囲で適宜選択される。なお、ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂あるいはこれ以外の他の熱可塑性樹脂と溶融混練、すなわちマスター パッチとして添加することもできる。

【0046】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の溶融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記溶融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。

【0047】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物から得られる射出成形品（射出圧縮を含む）としては、複写機、ファックス、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、などのOA機器、テレビ、ラジオ、ビデオデッキ、冷蔵庫、電子レンジなどの家庭電化機器をはじめとする電気・電子機器のハウジングまたは部品、さらには、自動車部品など他の分野にも用いられる。

【0048】

【実施例】本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、これらに、何ら制限されるものではない。

実施例1～3および比較例1～3

表1に示す割合で各成分を配合〔（A）、（B）成分は重量%、他の成分は、（A）および（B）からなる樹脂100重量部に対する重量部で示す。〕し、押出機（機種名：VS40、田辺プラスチック機械株式会社製）に供給し、260℃で溶融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）0.2重量部およびアデカスタブC（旭電化工業株式会社社製）0.1重量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、80℃で12時間乾燥した後、成形温度260℃で射出成形して試験片および成形品を得た。得られた試験片を用いて性能を各種

試験によって評価し、その結果を表1に示した。

【0049】なお、用いた成形材料および性能評価方法を次に示す。

（A）ポリカーボネート樹脂

P C : タフロン A 1900 (出光石油化学株式会社製) : ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、MI = 20 g / 10分 (300℃、1.2 Kg荷重)、粘度平均分子量：19,000、ヒドロキシル基末端比率：5モル%

（B）スチレン系樹脂

H I P S : 耐衝撃ポリスチレン樹脂 (HIPS) : IDEMITSU PS HT44 (出光石油化学株式会社製) : ポリブタジエンにポリスチレンがグラフト重合したもの、ゴム含有量=7重量%、MI : 8 g / 10分 (200℃、5 Kg荷重)

【0050】（C）リン酸エステル化合物

レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）：リン酸エステルPFR（旭電化工業株式会社製）

（D）板状無機充填剤

タルク : FFR (浅田製粉株式会社製)、平均粒径 : 0.7 μm

（E）フルオロオレフィン樹脂

PTFE : CD076 (旭硝子株式会社製)

（F）ゴム状弹性体（コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体）

複合ゴム系グラフト共重合体 : メタブレンS2001

（三菱レイヨン株式会社製） : ポリジメチルシリコサン含有量 : 50重量%以上

【0051】【性能評価方法】

（1）衝撃強度 : IZOD (アイソット衝撃強度)

ASTM D256に準拠、23℃（肉厚1/8インチ）、単位 : kJ/m²

（2）難燃性

UL94燃焼試験に準拠（試験片厚み : 1.5 mm）

（3）ウエルド特性

引張強度試験片（ウエルド試験用）成形金型を用いて、2点ゲートで成形しウエルドを有する試験片を成形した。

1. ウエルド外観 : ウエルド部を目視観察した。○：最良、○：良、×：不良

2. ウエルド引張強度 : ウエルド試験片の引張強度を測定した。

3. ウエルド引張強度保持率 (%) = (ウエルド部の引張強度 / 非ウエルド部の引張強度) × 100

【0052】（4）耐熱老化性 : 成形試験片を80℃で1,000時間熟処理を行った。

1. 熟処理後のIZOD衝撃強度を測定した。

2. 熟処理後の色調変化をJIS K7105（プラスチックの光学的特性試験方法）に準拠して、熟処理前後の試験片の色差（ΔE）を測定した。

(5) 耐湿性：成形試験片を、温度：70°C、湿度：90%の条件で1,000時間処理を行った。

1. 処理後のIZOD衝撃強度を測定した。
2. 処理後の色調変化をJIS K7105（プラスチックの光学的特性試験方法）に準拠して、熱処理前後の試験片の色差（ΔE）を測定した。

(6) リサイクル性

成形品（ノートパソコンハウジング：A4タイプ）を粉
表1

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3	比較例3	
組成	(A) : PC	80	80	80	80	85	85	
	(B) : HIPS	20	20	20	20	15	15	
	(C) : リン酸エステル化合物	10	10	10	10	10	10	
	(D) : タルク	1	3		5	3		
	(E) : PTFE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	(F) : ゴム状弹性体					5	5	
評価	(1) : 衝撃強度 IZOD衝撃強度 (kJ/m²)	40	40	40	25	60	60	
	(2) : 難燃性 UL-94 (1.5mm厚み)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
	(3) : ウエルド特性	◎	○	○	×	○	○	
		・ウエルド引張強度 (MPa)	55	55	50	40	55	50
		・ウエルド引張強度保持率 (%)	90	90	85	65	85	85
	(4) : 耐熱老化性	・IZOD衝撃強度 (kJ/m²)	35	40	30	20	45	35
		・色調変化: ΔE	2	2	3	2	3	5
	(5) : 耐湿性	・IZOD衝撃強度 (kJ/m²)	25	30	10	15	30	15
		・色調変化: ΔE	3	3	6	2	5	7
	(6) : リサイクル性	・IZOD衝撃強度 (kJ/m²)	40	40	40	20	60	60
		・色調変化: ΔE	2	2	2	2	2	2

【0054】表1の結果から明らかのように、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からの成形品は、実施例と比較例から、すぐれた耐熱、耐湿老化性、リサイクル性があることが、衝撃強度、色調の測定結果より明らかである。また、優れた難燃性、耐衝撃性を維持できる。さらにコア／シエルタイプグラフトゴム状弹性体の配合により耐衝撃性改善において、耐老化性の低下が少ないことが明らかである。

【0055】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、ノンハロゲンで、かつ優れた難燃性、衝撃強

碎して、回収し、粉碎物100%を用いて、同様な成形条件で試験片を成形した。

1. IZOD衝撃強度を測定した。
2. 処理後の色調変化をJIS K7105（プラスチックの光学的特性試験方法）に準拠して、熱処理前後の試験片の色差（ΔE）を測定した。

【0053】

【表1】

度、耐熱安定性を有するとともに、成形品の耐熱、耐湿老化性にすぐれたものである。また、リン酸エステル化合物として、耐加水分解に特にすぐれた特殊なリン酸エステル化合物を用いなくとも、十分な性能を得ることができる。さらに、この耐熱安定性からリサイクル性に優れ、再生使用が可能となり、環境問題、省資源に貢献できるものである。したがって、OA機器、家庭電化機器などの電気・電子、自動車部品などの大型化、薄肉化にも十分対応できるものであり、その応用分野の拡大が期待される。

フロントページの続き

(51) Int.C1.1

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C08L 25:02

27:12)

(C08L 69:00

51:04

27:12)

Fターム(参考) 4F206 AA28K AB16 AB27 AH42
JA07 JF01 JF02
4J002 BC032 BC062 BD153 BN114
BN142 BN152 CG001 DJ037
DJ047 DJ057 DL007 EW046
FA017 FD017 FD136 FD203
GQ00